BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

CARVACROLS UND CARVOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

WILHELM FAHRION

AUS

FEUERBACH

BEI STUTTGART.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1887.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0158

Einleitung.

Das durch Destillation des Wiesenkümmels (Carum carvi) mit Wasserdampf gewonnene Kümmelöl besteht aus einem Kohlenwasserstoff Carven von der Zusammensetzung: $C_{10} H_{16}$ und aus dem sauerstoffhaltigen Carvol von der Formel: $C_{10} H_{14} O$.

Das Carvol wurde zuerst von Völckel[1]) durch fractionirte Destillation des Kümmelöls dargestellt.

Varrentrapp[2]) reinigte es, indem er es in eine Schwefelwasserstoffverbindung überführte und aus dieser durch Kalilauge wieder abschied. Er stellte seine Zusammensetzung als $C_{10} H_{14} O$ fest und machte darauf aufmerksam, dass es kein Phenol ist, indem es sich in Kalilauge nicht löst, sondern erst beim Schmelzen mit Kalihydrat in das isomere Carvacrol verwandelt wird

Arndt[3]) leitete das Carvol über erhitzten Zinkstaub und fand, dass hierbei 2 Kohlenwasserstoffe entstehen. Der erste hat die Zusammensetzung $C_{10} H_{16}$, siedet bei 173° und giebt bei der Oxydation Terephtalsäure, ist aber nicht identisch mit dem Carven. Der andere Kohlenwasserstoff hat die Zusammensetzung $C_{10} H_{14}$ und ist wahrscheinlich identisch mit dem gewöhnlichen Cymol.

Kekulé und Fleischer[4]) fanden, dass das Carvol bei der Behandlung mit Phosphortrisulfid fast nur Cymol,

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. LXXXV, 246.

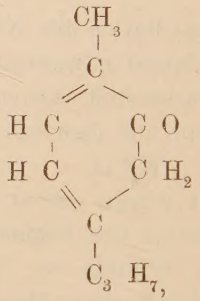
[2]) Varrentrapp Handw. Buch. 2. Aufl. II. 2. 813 (4. 686.)

[3]) Berl. Ber. I, 207.

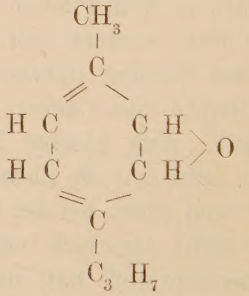
[4]) Berl. Ber. VI, 1087.

mit Phosphorpentasulfid fast nur Thiocymol $C_{10}H_{13}SH$ liefert.

Kekulé[1]) folgert aus seinen Untersuchungen über Campher und Carvacrol, sowie daraus, dass letzteres durch molekulare Umlagerung aus dem Carvol entsteht, dass dem Carvol entweder die seiner Campherformel ähnliche Formel:



oder aber wahrscheinlicher eine dem Aethylenoxyd analoge Constitution:



zukomme.

Viel später zeigte Goldschmidt[2]), dass das Carvol mit Hydroxylamin das Carvoxim: von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}=N-OH$, und mit Phenylhydrazin ebenfalls ein Condensationsprodukt von der Zusammensetzung

[1]) Berl. Ber. VI, 933.

[2]) Berl. Ber. XVII, 1578.

$C_{10}H_{14} = N - NH - C_6H_5$ gibt. Da diese beiden Reaktionen bisher nur bei den Ketonen beobachtet worden sind, so müsste demnach das Carvol eine CO-Gruppe enthalten, und es würde demnach die erste der obigen Formeln wahrscheinlicher. Ihr widerspricht aber der Umstand, dass das Carvol optisch aktiv ist, welche Eigenschaft man heute allgemein nur dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms zuschreibt, was jene Formel nicht enthält.

Während das Campheroxim mit Acetylchlorid ein Anhydrid bildet, gibt das Carvoxim eine Acetylverbindung[1]). Dies spricht gegen eine analoge Zusammensetzung des Carvols und des Camphers.

Bei weiteren Untersuchungen über das Carvoxim stellten Goldschmidt und Zürrer[2]) den Methyl- und Benzoyläther desselben dar. Sie fanden, dass bei Einwirkung von Salzsäure auf Carvoxim in ätherischer Lösung das salzsaure Salz, in holzgeistiger Lösung dagegen eine isomere Verbindung, das Hydrochlorcarvoxim entsteht, in welchem die Salzsäure wahrscheinlich nicht in der Weise addirt ist, dass das 3 werthige Stickstoffatom in ein 5 werthiges übergegangen ist, sondern indem sich eine doppelte Lindung gelöst hat.

Ferner ist das Carvoxim identisch mit einem Körper, der aus Carven und andern Terpenen durch Einwirkung von Nitrosylchlorid erhalten wurde: Es folgt daraus, dass das Carvol und die Terpene analog constituirt sind.

Leuckart[3]) stellte in neuester Zeit durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus dem Carvol den entsprechenden Alkohol, das Carveol von der Formel: $C_{10}H_{15}OH$ dar.

---

[1]) Goldschmidt und Zürrer Berl. Ber. XVII, 2072.

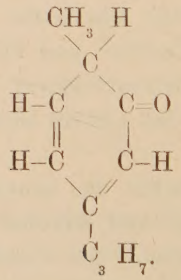
[2]) Berl. Ber. XVIII, 1729.

[3]) Berl. Ber. XX, 114.

Endlich erschien ebenfalls erst, nachdem die vorliegende Arbeit schon beendigt war, noch eine letzte Untersuchung über das Carvol von Goldschmidt und Kisser[1]). Durch Reduktion des Carvoxims in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure erhielten sie das Carvylamin $C_{10}H_{15}NH_2$.

Ferner sättigten sie Carvol mit Salzsäuregas, lösten das Produkt in Alkohol und behandelten diese Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natrium. Es entsteht hiebei Hydrochlorcarvoxim (s. oben). Auch mit Phenylhydrazin gibt jene durch Einwirkung der Salzsäure aus dem Carvol entstandene Verbindung ein Condensationsprodukt. Sie muss demnach eine CO Gruppe enthalten und die Salzsäure wird zu dem Carvol nicht in der Weise addirt, dass das Sauerstoffatom in die Hydroxylgruppe übergeht, sondern durch Auflösen einer doppelten Bindung.

Goldschmidt stellt schliesslich folgende Constitutionsformel für das Carvol auf, die seinem ganzen Verhalten, soweit es bis jetzt beobachtet wurde, gerecht zu werden scheint:



[1]) Berl. Ber. XX, 486.

Das Carvacrol $C_{10} H_{14} OH$ ist ziemlich eingehend untersucht. Es ist isomer mit dem Carvol und mit dem Thymol.

Kekulé und Fleischer[1]) zeigten, dass das aus der Cymolsulfonsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Oxycymol[2]), ferner das aus dem Campher durch Behandlung mit Jod entstehende Camphokreosot und endlich das durch molekulare Umlagerung des Carvols gebildete Carvacrol ein und dasselbe Cymophenol $C_{10} H_{13} OH$ darstellen.

Alle 3, sowie auch das isomere Thymol liefern bei der Reduktion mit Fünffachschwefelphosphor dasselbe Cymol[3]). Dass letzteres ein p-Methylpropylbenzol ist, folgt daraus, dass es bei der Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure liefert.

Dass es Normalpropyl und nicht Isopropyl enthält, zeigte Fittica[4]) dadurch, dass er seine Identität mit einem aus Normalpropylbromür und Parabromtoluol (und Aluminiumbromid) dargestellten Cymol nachwies.

Im Wiederspruch hiermit steht folgendes:

Nencki und Ziegler beobachteten, dass das Cymol im Thierkörper in die gewöhnliche Cuminsäure übergeht, welche bekanntlich Isopropyl enthält.

Gustavson[5]) fand, dass das Cymol (S. P. 175° C.) mit Brom und Aluminiumbromid glatt gespalten wird in Pentabromtoluol und Isopropylbromür. Da die Reacktion schon bei 0° vor sich geht, so ist eine molekulare Umlagerung kaum anzunehmen. Man könnte zwar den Vorgang so erklären, dass zunächst Propylen

---

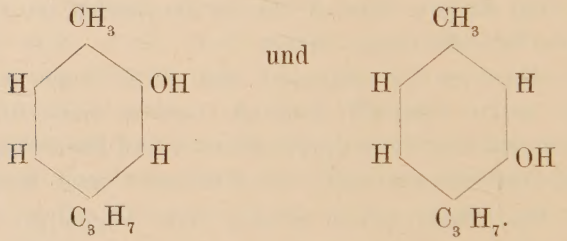
[1]) Berl. Ber. VI, 1080.
[2]) Pott. Müller. Ber. II, 121, 130.
[3]) Berl. Ber. VI, 938.
[4]) Ann. Chem. u. Pharm. CLXXII, 320.
[5]) Berl. Ber. X, 1101.

entsteht, das sich mit Bromwasserstoff weiter zu Isopropylbromür addirt:

$$C_{10} H_{14} + 5\,Br_2 = C_7 H_3 Br_5 + C_3 H_6 + 5\,HBr$$
$$C_3 H_6 + H\,Br = (CH_3)_2\,CH\,Br;$$

Allein in diesem Fall würde doch das Propylen mit dem überschüssig vorhandenen Br auch Propylenbromid $CH_3 . CH\,Br . CH_2\,Br$ bilden müssen, das Gustavson unter den Reaktionsprodukten nicht nachweisen konnte.

Dem p-Methyl-Normalpropylbenzol entsprechen nun 2 Phenole, nämlich:



Von diesen 2 Formeln muss also eine dem Carvacrol, die andere dem Thymol zukommen. Diese Frage wird entschieden durch die Art der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf beide Körper. Beide spalten hiebei Propylen ab: Im Rückstand bleibt beim Carvacrol ein Phosphorsäure-Ester des o-Kresols[1]), beim Tymol die entsprechende Verbindung des m-Kresols[2]). Hieraus geht hervor, dass dem Carvacrol die erste, dem Thymol die zweite der oben angeführten Formeln entspricht.

Durch Einwirkung von Phosphortrisulfid erhielten

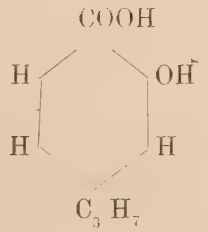
[1]) Kekulé. Berl. Ber. VII, 1006.
[2]) Tiemann und Schotten, Berl. Ber. XI, 769.

Kekulé und Fleischer[1]) aus dem Carvacrol fast nur Cymol, durch Phosphorpentasulfid auch etwas Thiocymol. Letzteres ist identisch mit dem direkt aus Cymol resp. durch Reduktion des Cymolsulfonsäurechlorids[2]) dargestellten, aber verschieden von dem aus Thymol erhaltenen Mercaptan.

Mit Kohlensäure und Natrium behandelt liefert das Carvacrol die der Thymotinsäure entstprechende Carvacrotinsäure $C_{11} H_{14} O_3$.

Bei der Oxydation liefert das Carvacrol wie auch das Carvol nur Oxalsäure.

Bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Terephtalsäure und eine Säure, die Kekulé und Fleischer für identisch mit einer Oxytoluylsäure hielten, welche Flesch[3]) dadurch erhalten hatte, dass er Thiocymol oxydirte und die entstandene Sulfotoluylsäure mit Kalihydrat schmolz. Später wies Jacobsen[4]) nach, dass ausser Terephtalsäure nicht eine Oxytoluylsäure, sondern eine Oxyisocuminsäure:



entsteht.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol geht in der Weise vor sich, dass sich aus

[1]) Berl. Ber. VI, 1081.
[2]) Bechler. Journ. pr. Chem. CXVI, 167.
[3]) Berl. Ber. VI, 481.
[4]) Berl. Ber. XI, 1058.

4 Molekülen Carvacrol und 1 Molekül Pentachlorid 3 Moleküle eines Phosphorsäure-Esters und nur ein Molekül Chlorcymol bildet.

Ueber die **Sulfonsäure** des Carvacrols sagt Kekulé bloss, dass „sie fest und kristallisirbar sei und dass auch ihre Salze zum Theil sehr schön kristallisirt erhalten werden können."

Paterno und Pisati[1]) finden, dass „die Carvacrolsulfonsäure ein Bariumsalz mit 5 Molekülen Kristallwasser bilde, wahrscheinlich neben einem wasserfreien Salz; dass das Bleisalz ebenfalls 5 Moleküle Kristallwasser enthalte und dass auch das Kaliumsalz reich an Kristallwasser sei."

Pisati und Paterno[2]) stellten endlich den Methyläther und den Acetylester, Paterno und Canzoneri[3]) die Nitroso-, Nitro- und Amido-Verbindung des Carvacrols dar.

---

[1]) Berl. Ber. VIII, 441.
[2]) Berl. Ber. VIII, 71.
[3]) Berl. Ber. XII, 383.

Ausgangsmaterial.

Das Carvol, dargestellt durch fractionirte Destilation aus dem Kümmelöl, bezog ich direkt von Schimmel & Cie. in Leipzig. Es stellt ein nahezu farbloses Oel dar, das sich jedoch mit der Zeit gelb färbt, und zeigt den characteristischen Kümmelgeruch. Eine Probe ging fast vollständig bei 224° C. über, welchen Siedepunkt Kekulé für das Carvol angibt.

Zur Sicherheit wurde eine zweite Probe in die Schwefelwasserstoffverbindung (s. später) übergeführt und letztere durch Kalilauge wieder zersetzt. Das so erhaltene Oel war vollständig farblos und zeigte genau den Siedepunkt 224° C.

Verbrennung.

0,1801 gr Substanz gaben:

0,1554 gr H_2O	=	9,59% H
0,5277 gr CO_2	=	79,91% C.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O$:	9,33% H
	80,00% C.

Das Carvacrol stellte ich selbst dar. Ich bezog zu diesem Zweck ebenfalls von Schimmel & Cie. 1 Kg. gewöhnliches Wiesenkümmelöl. Dieses destillirte ich nach der Vorschrift von Kekulé mit kristallisirter Orthophosphorsäure. Erst bei ziemlich hoher Tempe-

ratur tritt die Reaktion plötzlich und so heftig ein, dass ein grosser Theil der Flüssigkeit mit übergerissen wird und zurückgegossen werden muss. Nachher ist der Verlauf der Destillation sehr ruhig.

Das Destillat wurde mit einem Ueberschuss von wässeriger Natronlauge behandelt: Hiebei geht das gebildete Carvacrol in Lösung, während das Carven zurückbleibt und mit dem Scheidetrichter abgehoben werden kann.

Aus der alkalischen Lösung wurde das Carvacrol durch Salzsäure gefällt, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Entwässern und Abdampfen des Aethers der Destillation unterworfen. Nach mehrmaliger Rectification ging es fast vollständig bei 230—232° C. über. Kekulé giebt den Siedepunkt 232,5° C. an.

Ich erhielt auf diese Weise aus 1 Kg. Kümmelöl etwas über 400 gr Carvacrol. Dasselbe stellt ein dickes Oel von unangenehm stechendem Geruch dar, das im frischen Zustand kaum gelblich gefärbt ist, sich aber beim Stehen allmählich roth färbt.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Carvacrol und Carvol: Carvacrolmonosulfonsäure.

Da im voraus die Möglichkeit anzunehmen war, dass das Carvol beim Sulfoniren in das isomere Carvacrol übergeht und dass also aus beiden dieselbe Sulfonsäure entsteht, und da über die Carvacrolsulfonsäure ausser den kurzen, in der Einleitung angeführten Andeutungen nichts bekannt ist, so wurden die folgenden Versuche immer gleichzeitig mit Carvacrol und Carvol nebeneinander vorgenommen.

Carvacrol wurde mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) gemischt. Es tritt keine Erwärmung ein und durch Zusatz von Wasser wird der grösste Theil des Carvacrols unverändert wieder abgeschieden. Lässt man dagegen das Gemenge einige Tage stehen oder erwärmt es eine Zeit lang auf 100° C., so ist die Reaktion bei dem grössten Theil des Carvacrols eingetreten. Das Reaktionsprodukt ist eine dicke rothe Masse. Dieselbe wurde mit warmem Wasser behandelt und die Lösung durch ein nasses Filter von dem unveränderten Oel getrennt. Aus der dunkel gefärbten Lösung scheiden sich bei vorsichtigem Eindampfen lange Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisiren beinahe farblos werden. Schneller wird dies erreicht, wenn man die Lösung vor dem Kristallisiren mit chemisch reiner Knochenkohle erwärmt.

Die **Carvacrolmonosulfonsäure:** $C_{10}H_{12}<^{OH}_{SO_3H}$, zeichnet sich durch eine grosse Kristallisationsfähigkeit aus. Allerdings kommt es hiebei sehr auf die richtige Concentration der Lösung an. Einmal erhielt ich Tafeln von ca. 5 cm Länge und 2 cm Breite, die allerdings durch anhängendes Carvacrol verunreinigt waren. Ueberhaupt zersetzt sich die concentrirte Lösung der Sulfonsäure leicht in Schwefelsäure und freies Carvacrol, und die freie Sulfonsäure kristallisirt aus verdünnter Schwefelsäure besser als aus reinem Wasser.

Lässt man Carvol zu demselben Gewicht conc. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 allmählich hinzufliessen, so tritt unter starker Erwärmung eine lebhafte Reaktion ein und es ist hiebei deutlich der stechende Geruch des Carvacrols wahrzunehmen. Die dicke rothe Reaktionsmasse wurde nach mehrtägigem Stehen mit warmem Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung der Sulfonsäure von dem unveränderten Oel durch ein nasses Filter getrennt. Das Oel wurde in Aether gelöst und nach dem Entwässern und Abdunsten des letzteren der Destillation unterworfen. Es ging zwischen 220—230° C. über. Ein Theil war in wässriger Natronlauge löslich und wurde durch Salzsäure wieder daraus abgeschieden.

Hieraus geht hervor, das die Schwefelsäure auf das Carvol in der Weise einwirkt, dass letzteres zunächst in Carvacrol übergeführt und erst dieses sulfonirt wird. In der That zeigen die Kristalle, die sich aus der vorsichtig eingedampften Lösung ausscheiden, vollständige Uebereinstimmung mit der Carvacrolsulfonsäure.

In beiden Fällen schwankt der Schmelzpunkt

der direct erhaltenen Sulfonsäure zwischen 65 – 69° C., und den gleichen Schmelzpunkt findet man wieder, wenn man die Sulfonsäuren nach der Ueberführung in Barytsalze aus diesen durch Neutralisiren mit Schwefelsäurehydrat wieder abscheidet.

Die Kristalle gehören dem monoklinen System an. In Wasser sind sie ausserordentlich leicht löslich; ebenso lösen sie sich leicht in Alkohol und Aether. Allem Anschein nach enthalten sie Kristallwasser; da sie sich aber beim Schmelzen zersetzen, was leicht daraus zu entnehmen ist, dass sie sich dabei roth färben und den stechenden Geruch des Carvacrols erkennen lassen, so ist eine direkte Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100° C. nicht möglich. Es wurden daher die Analysen direkt mit den an der Luft getrockneten Kristallen ausgeführt.

Schwefelbestimmung.

(Methode Carius.)

a. Carvacrolsulfonsäure:

1. 0,2921 gr Subst. ergaben:
   0,2602 gr $BaSO_4$ = 12,23% S.
2. 0,3655 gr Subst. gaben:
   0,3212 gr $BaSO_4$ = 12,07% S.

b. Sulfonsäure aus Carvol:

0,2355 gr Subst. gaben:
0,2051 gr $BaSO_4$ = 11,96% S.

Verbrennung.

a. Carvacrolsulfonsäure:

0,3798 gr Subst. gaben:
0,2339 gr H_2O = 6,84% H
0,6255 gr CO_2 = 44,94% C.

b. Sulfonsäure aus Carvol:

0,1874 gr Subst. gaben:

0,1097 gr H_2O = 6,76% H

0,3112 gr CO_2 = 45,29% C.

Berechnet	% S	% H	% C
für $C_{10}H_{12}{}^{OH}_{SO_3H}$:	13,91	6,09	52,17.
für $C_{10}H_{12}{}^{OH}_{SO_3H} + 2\,H_2O$:	12,03	6,76	45,11.
Gefunden:			
a. Carvacrolsulfonsäure:	12,23	6,84	44,94
	12,07	—	—
b. Sulfonsäure aus Carvol:	11,96	6,51	45,29

Beide Sulfonsäuren kristallisiren demnach mit 2 Molekülen Wasser.

Nachträglich wurde noch eine direkte Bestimmung des Kristallwassers versucht, indem eine gewogene Menge der beiden Sulfonsäuren im Exsiccator längere Zeit über Schwefelsäure gestellt wurde. Beide färbten sich allmählich roth und nach etwa 5 Wochen war der Schmelzpunkt der Carvacrolsulfonsäure auf 119° C, derjenige der Sulfonsäure aus Carvol sogar auf 124° gestiegen.

Der Gewichtsverlust betrug:

a. Carvacrolsulfonsäure:

1,1414 gr Subst.

0,2358 gr Verlust = 20,66%.

b. Sulfonsäure aus Carvol:

0,9710 gr Subst.

0,2101 gr Verlust = 21,64%.

Berechnet für $C_{10} H_{12} \begin{matrix} OH \\ SO_3 H \end{matrix} + 2\ H_2 O$: 13,53% $H_2 O$.

Beide Säuren erleiden also schon bei längerem Stehen über Schwefelsäure Zersetzung.

Carvacrolsulfonsaurer Baryt:

$(C_{10} H_{12} . OH . SO_3)_2 . Ba. + 5\ H_2 O.$

Die wässrige Lösung der Sulfonsäure wurde in der Wärme mit chem. reinem Bariumcarbonat neutralisirt und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft.

Ich erhielt aus beiden Säuren prachtvolle weisse glatte Nadeln, die sich bei geeigneter Concentration der Lösung in rosettenförmigen Gruppen ausscheiden.

Beide Salze zersetzen sich bei etwa 90° C. Eine Bestimmung des Kristallwassers durch Trocknen bei 100° C. ist daher nicht möglich, und daher wurden die lufttrockenen wasserhaltigen Salze direkt analysirt.

Es bedeute in Folgendem stets Salz I. das der aus Carvacrol, Salz II. das der aus Carvol dargestellten Sulfonsäure.

Barytbestimmung.

Salz I. 0,4445 gr Subst. gaben:
0,1508 gr $BaSO_4$ = 19,95% Ba.

Salz II. 0,3750 gr Subst.:
0,1275 gr $BaSO_4$ = 19,99% Ba.

Schwefelbestimmung.

Salz I. 0,2702 gr Subst.:
0,1845 gr $BaSO_4$ = 9,38% S.

Salz II. 0,3485 gr Subst.:
0,2380 gr $BaSO_4$ = 9,38% S.
0,1918 gr Subst.:
0,1316 gr $BaSO_4$ = 9,42% S.

Verbrennung.

Salz I. 0,153 gr Subst. gaben:
0,0744 gr H_2O = 5,40 % H
0,1991 gr CO_2 = 35,49 % C.

	% Ba	% S	% H	% C
Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_4)_2Ba + 5H_2O$:	20,00	9,34	5,25	35,04
Gefunden				
Salz I.	19,95	9,38	5,40	35,49
Salz II.	19,99	9,38	—	—
	—	9,42	—	—

Beide Barytsalze kristallisiren somit mit 5 Molekülen Wasser.

Carvacrolsulfonsaurer Kalk.

$(C_{10}H_{12}.OH.SO_3)_2.Ca. + 5H_2O.$

Die wässrige Lösung der Sulfonsäure wurde mit chem. reinem Calciumcarbonat neutralisirt, das Filtrat zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, welcher das in dem Wasser gelöst gewesene Calciumsulfat zurücklässt. Die alkoholische Lösung wurde abermals zur Trockene eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und zur Kristallisation gebracht.

Es resultirten sehr feine, glänzend weisse Nadeln, die sich wie das Barytsalz nicht bei 100° trocknen lassen, sondern sich hiebei zersetzen. Es wurden daher auch hier die lufttrockenen Salze direkt analysirt.

Calciumbestimmung.

Salz I. 0,2748 gr Subst. gaben:
0,0612 gr $CaSO_4$ = 6,55% Ca.
Salz II. 0,3190 gr Subst.:
0,0715 gr $CaSO_4$ = 6,59% Ca.

Schwefelbestimmung.

Salz I. 0,2385 gr Subst.:
0,1883 gr $BaSO_4$ = 10,84% S.
Salz II. 0,2245 gr Subst.:
0,1805 gr $BaSO_4$ = 11,04% S.

	% Ca	% S
Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 6H_2O$:	6,60	10,50.
Gefunden		
Salz I.	6,55	10,84.
Salz II.	6,50	11,04.

Carvacrolssulfonsaures Blei.

$(C_{10}H_{11}.OH.SO_3)_2Pb + 5H_2O.$

Darstellung durch Neutralisiren der wässrigen Sulfonsäuren mit chem. reinem Bleicarbonat und Ein engen der Lösung.

Gelblich gefärbte Nadeln, in Wasser weniger leicht öslich als das Baryt- und Kalksalz. Zersetzen sich ebenfalls bei 100°.

Bleibestimmung.

Salz I. 0,6659 gr Subst. gaben:
0,2695 gr $PbSO_4$ = 27,61% Pb.
Salz II. 0,4134 gr Subst. gaben:
0,1672 gr $PbSO_4$ = 27,72% Pb.

Schwefelbestimmung.

Salz I. 0,3379 gr Subst. gaben:

0,1153 gr $PbSO_4$ + 0,1280 gr $BaSO_4$ = 8,82 % S.

	% Pb	% S
Berechnet		
für $(C_{10}H_{13}SO_4)_2Pb + 5H_2O$:	27,36	8,48.
Gefunden		
Salz I.	27,61	8,82.
Salz II.	27,72	—

Carvacrolsulfonsaures Kalium.

$(C_{10}H_{12}.OH.SO_3)Ka + 5H_2O$.

Salz I. wurde dargestellt, indem die wässrige Lösung der Sulfonsäure mit Kaliumcarbonat neutralisirt, das Filtrat zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung abermals zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Wasser kristallisirt wurde.

Salz II. wurde aus dem entsprechenden Barytsalz dargestellt, indem die wässrige Lösung desselben so lange mit einer Lösung von Kaliumsulfat versetzt wurde, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das Filtrat wurde zur Kristallisation gebracht.

In beiden Fällen resultirten sehr feine weisse Nadeln, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Von den bis jetzt beschriebenen Salzen unterscheidet sich das Kaliumsalz dadurch, dass es sich auch bei längerem Erhitzen auf 100° C. nicht zersetz.

Wasserbestimmung.

Beide Salze wurden so lange auf 100° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war.

Salz I. 1,0209 gr Subst. verloren:

0,0504 gr = 4,94% H_2O.

Salz II. 0,8657 gr Subst. verloren:
0,0555 gr = 6,41% H_2O.

Kaliumbestimmung.

in den bei 100° getrockneten Salzen.

Salz I. 0,4972 gr Subst. gaben:
0,1580 gr K_2SO_4 = 14,24% K.

Salz II. 0,335 gr Subst. gaben:
0,1077 gr K_2SO_4 = 14,41% K.

Schwefelbestimmung.

Salz I. 0,2065 gr Subst.
0,183 gr $BaSO_4$ = 12,17 %.

Berechnet	% H_2O	% K	% S
für $C_{10}H_{13}SO_4K + 1H_2O$:	6,29		
für $C_{10}H_{13}SO_4K$	—	14,55	11,94
Gefunden	% H_2O	% K	% S
Salz I.	4,94	14,24	12,17
Salz II.	6,41	14,41	—

Hieraus geht hervor, dass das Kaliumsalz nicht, wie Paterno und Pisati angeben, „reich an Kristallwasser ist“ (s. Einleitung), sondern nur mit 1 Molekül Wasser krystallisirt.

Carvacrolsulfonsaures Natrium.

$(C_{10}H_{12}.OH.SO_3)Na + H_2O$.

Darstellung ganz analog wie beim Kaliumsalz. Feine weisse Nadeln, ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich nnd bei 100° C. beständig.

Natriumbestimmung

in den nur an der Luft getrockneten Salzen.

Salz I. 0,1639 gr Subst. gaben:
0,0431 gr Na_2SO_4 = 8,52% Na.

Salz II. 0,2982 gr Subst. gaben:
0,0774 gr $Na_2 SO_4$ = 8,41% Na.

Wasserbestimmung.

Salz I. 0,4406 gr Subst. verloren bei 100°
0,0146 gr = 3,31% H_2O.

Salz II. 0,3092 gr Subst. verloren:
0,0131 gr = 4,27% H_2O.

Berechnet	% H_2O	% Na
für $C_{10} H_{13} SO_4 Na + 1 H_2 O$:	6,67	8,52
Gefunden		
Salz I.	3,31	8,52
Salz II.	4.27	8,41

Demnach kristallisiren auch die beiden Natriumsalze mit 1 Molekül Wasser, welches sie aber bei 100° C. nicht vollständig abgeben.

Chlorid und Amid der Carvacrolsäure.

Die wässrige Lösung der Sulfonsäure wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes abermals zur Trockene eingedampft. Ich erhielt auf diese Weise das Kaliumsalz als eine braune Masse, die noch längere Zeit auf 100° erhitzt und dann pulverisirt wurde.

Dieses Pulver wurde mit der äquivalenten Menge, resp. einem geringen Ueberschuss Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Schon in der Kälte wurde das Gemenge in Folge Bildung von Phosphoroxychlorid breiartig. Zur Vertreibung des letzteren wurde auf 130° C. erhitzt und dann der Rückstand gleichzeitig mit Wasser und Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb das Carvacrolsulfonsäurechlorid.

$C_{10}H_{12}\begin{matrix}SO_2Cl\\OH\end{matrix}$, als ein dickes, rothes Oel, das sich, wie erwartet worden war, nicht unzersetzt destilliren lässt. Es kristallisirt auch bei längerem Stehen nicht und war in Folge dessen nicht rein zur Analyse zu erhalten.

Zur Darstellung des Amids wurde die ätherische Lösung des Chlorids in der Kälte mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Die von dem entstandenen Niederschlag abgegossene ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten keinen bemerkenswerthen Rückstand.

Der Niederschlag wurde mit absolutem Alkohol extrahirt, wobei der gebildete Salmiak zurückbleibt. Die alkoholische Lösung war nicht zur Kristallisation zu bringen und hinterliess beim Verdunsten das Carvacrolsulfonsäureamid: $C_{10}H_{12}\begin{matrix}OH\\SO_2NH_2\end{matrix}$, als eine braune, in Aether und Benzol unlösliche, in Chloroform kaum lösliche Masse. Mit heissem Wasser gibt sie eine weisse Emulsion, die unverändert durchs Filter geht.

Zu demselben Resultat kam ich, als ich das Chlorid in Chloroformlösung mit Ammoniak behandelte, nur dass in diesem Fall auch die von dem Niederschlag abgegossene Chloroformlösung einen braunen Rückstand hinterlässt.

Oxydation der Carvacrolsulfonsäure.

1) Mit Kaliumpermanganat.

Die wässrige Lösung der Sulfonsäure wurde mit Kaliumpermanganat in nicht zu grossem Ueberschuss und dann mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, und dann das Gemenge mit Wasserdampf behandelt: Bald

gingen mit den Wasserdämpfen Tropfen eines gelben Oels über.

Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim freiwilligen Verdunsten gelbe Tafeln aus. Die aus der Carvacrolsulfonsäure erhaltenen Kristalle schmolzen bei 46° C., die aus der mit Carvol hergestellten Sulfonsäure des Carvols bei 45° C. Hiedurch (Carstanjen[1]) gibt den Schmelzpunkt des Thymochinons zu 45,5° C. an), sowie durch den eigenthümlichen, nicht zu verkennenden Geruch, ist das Oxydationsprodukt vollständig sicher charakterisirt als:

Thymochinon $C_{10} H_{12} O_2$.

Dasselbe ist mit Wasserdämpfen sehr schwer destillirbar: Ein grosser Theil setzt sich schon im Kühlrohr ab und ein Theil geht überhaupt nicht über, sondern scheidet sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit beim Erkalten ab.

Der Verlauf der Reaktion ist demnach folgender:

$$5\,C_{10}H_{14}SO_4 + 4\,K\,Mn\,O_4 + H_2\,SO_4 = 5\,C_{10}\,H_{12}\,O_2 + 2\,K_2\,SO_4 + 4\,Mn\,SO_4 + 6\,H_2\,O$$

Die Ausbeute an Thymochinon ist gering.

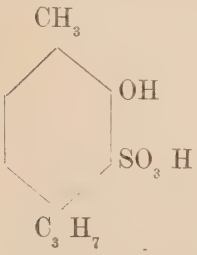
Durch die vollständige Uebereinstimmung der beiden Sulfonsäuren und ihrer Salze, sowie durch das gleiche Verhalten bei der Oxydation dürfte es wohl definitiv bewiesen sein, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure aus Carvacrol und Carvol eine und dieselbe Säure, die **Carvacrolmonosulfonsäure,** entsteht.

Die Constitution der letzteren, resp. die Stellung der Sulfongruppe, wird durch den Umstand, dass sie

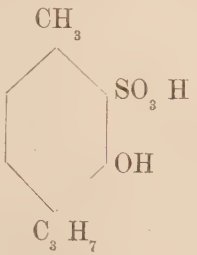
[1]) J. pr. Ch. (2) XV, 410.

bei der Oxydation dasselbe Thymochinon liefert, wie die isomere Thymolsulfonsäure, vollständig erschlossen.

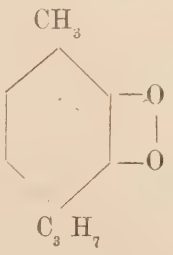
Kekulé[1]) erklärte die Beziehungen dieser Verbindungen durch folgende Formeln:



Carvacrolsulfonsäure



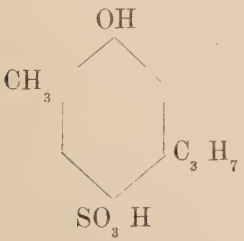
Thymolsulfonsäure.



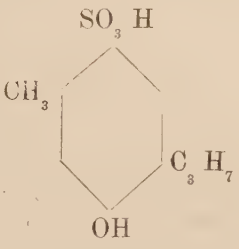
Thymochinon.

Nun ist allerdings sich auf diese Weise die Bildung desselben Oxydationsprodukts ganz gut erklärt, allein man weiss heute, dass alle wahren Chinone die beiden Sauerstoffatome in der p-Stellung enthalten. (Damals schrieb man dem gewöhnlichen Hydrochinon $C_6 H_6 O_2$ die Constitution $C_6 H_4 \begin{matrix} OH\ (1) \\ OH\ (2) \end{matrix}$ zu.)

Indessen lässt sich auch mit dieser neueren Ansicht jener Oxydationsvorgang sehr leicht in Einklang bringen, wenn man die Stellung der Sulfongruppen in folgender Weise annimmt:

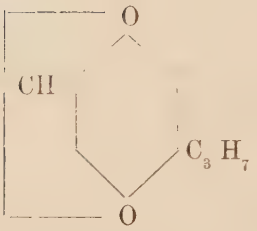


Carvacrolsulfonsäure,



Thymolsulfonsäure,

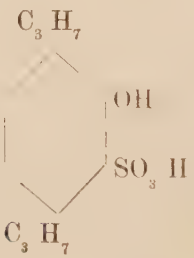
[1]) Berl. Ber. VI, 1087.



Thymochinon:

Mit anderen Worten: Im Thymol und im Carvacrol tritt bei der Sulfonirung die Sulfongruppe zu der Hydroxylgruppe in p-Stellung. Dies entspricht auch den bekannten Substitutions-Regeln. Aus dem gewöhnlichen Phenol C_6H_5OH entstehen durch die Einwirkung der Schwefelsäure o- und p-Phenolsulfonsäure[1]), von denen aber die erstere schon beim Kochen ihrer Lösung in die p-Säure übergeht.

Um zu untersuchen, ob nicht analog beim Carvacrol in der Kälte neben der p-Säure die Säure:



entsteht, mischte ich Carvacrol mit dem gleichen Gewicht conc. Schwefelsäure, liess das Gemenge einige Tage in der Kälte stehen, behandelte es hierauf mit kaltem Wasser und stellte die wässrige Lösung im Exsiccator

[1]) Berl. Kekulé, Ber. II, 330.

über Schwefelsäure. Nach einigen Wochen schieden sich prachtvolle, röthlich gefärbte Tafeln aus, die aber mit denen der gewöhnlichen p-Säure vollständige Uebereinstimmung und wie diese den Schmelzpunkt 69° C. (uncorr.) zeigten.

Bei längerer Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Carvacrol und Carvol entstehen braune, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Producte, aber aus der wässrigen Lösung wird durch Neutralisiren mit Bariumcarbonat nur das Barytsalz der p-Säure erhalten.

Ebenso konnte ich durch Sulfoniren in Eisessiglösung keine von der schon beschriebenen verschiedene Sulfonsäure erhalten.

Um zu untersuchen, ob durch überschüssiges Kaliumpermanganat keine weitergehende Oxydation der Carvacrolsulfonsäure bewirkt wird, versetzte ich deren wässrige Lösung mit einem ziemlichen Ueberschuss von Chamäleonlösung. Der ausgeschiedene Braunstein wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen sehr geringen gelblichen Rückstand, der in seinem Aussehen an das Oxydationsprodukt des Schwefelwasserstoffcarvols (s. später) erinnert. In der That wäre auch eine weitergehende Oxydation des Thymochinons zu Dioxyterephtalsäure nicht unmöglich. In Wasser war das Oxydationsprodukt nahezu unlöslich und die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid keine Färbung, während die Oxyterephtalsäure damit eine violette Färbung geben soll. Wegen der sehr geringen Ausbeute konnte das Oxydationsprodukt nicht näher untersucht werden.

2) Oxydation der Carvacrolsulfonsäure mit Chromsäure.

Soll auch hiebei Thymochinon entstehen, so muss die Reaktion bei Anwendung von Kaliumbi-

chromat und Schwefelsäure nach folgender Gleichung verlaufen:

$$3\,C_{10}H_{14}SO_4 + 2\,K_2Cr_2O_7 + 5\,H_2SO_4 =$$
$$C_{10}H_{12}O_2 + 2\,K_2SO_4 + 2\,Cr_2(SO_4)_2 + 8\,H_2O.$$

Die Sulfonsäure wurde zu der nach vorstehender Formel berechneten Menge Kaliumbichromat, resp. einem geringen Ueberschuss, in concentrirter wässriger Lösung gesetzt, dann liess ich allmählich conc. Schwefelsäure zufliessen. Nach einiger Zeit verdünnte ich mit Wasser und liess das Gemenge längere Zeit stehen. Es schieden sich dabei aus der Lösung gelbe Flocken in ziemlich beträchtlicher Menge ab, die sich durch Geruch und Schmelzpunkt als **Thymochinon** erwiesen.

3) Oxydation mit Salpetersäure.

Die Sulfonsäure wurde mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure mehrere Stunden lang erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich neben Thymochinon, dessen Geruch deutlich zu erkennen war, auch Spuren eines Harzes aus, das dem Thymochinon hartnäckig anhaftete und seine Krystallisation verhinderte.

Oxydation des Carvacrolsulfonsäureamids.

Bei längerem Erhitzen mitverdünnter Salpetersäure löste sich der oben beschriebene braune Körper vollständig auf. Auf Zusatz von Wasser trübte sich die Lösung und der charakteristische Geruch des Thymochinons war nicht zu verkennen. Doch liess sich letzteres wegen anhaftenden Harzes nicht isoliren.

Carvacroldisulfonsäure.

Paterno und Pisati geben an (s. Einleitung), dass beim Neutralisiren der wässrigen Lösung der Carvacrolsulfonsäure mit kohlensaurem Baryt ein Salz mit 5 Molekülen Kristallwasser „wahrscheinlich neben einem wasserfreien Salz“ sich bilde.

In der That konnte ich zu verschiedenen Malen — sowohl beim Carvacrol als auch beim Carvol — neben den glatten Nadeln des schon beschriebenen Barytsalzes feine Wärzchen beobachten. Durch kaltes Wasser, in dem sie schwerer löslich sind als die ersteren, lassen sie sich leicht von den Nadeln trennen. Als ich einmal auf diese Weise eine genügende Menge der Wärzchen erhalten hatte, reinigte ich dieselben durch Umkristallisiren und analysirte sie dann.

Barytbestimmung.

0,1613 gr Subst. gaben 0,0695 gr $BaSO_4$ = 25,33% Ba.

Schwefelbestimmung.

0,1205 gr Subst. gaben 0,1135 gr $BaSO_3$ = 12,94% S.

Die Ausbeute an den Wärzchen war stets sehr gering und sie entstanden überhaupt nicht bei jeder Sulfonirung. Um eine grössere Menge derselben zu erhalten, versetzte ich je 10 gr Carvacrol und Carvol mit einem grossen Ueberschuss von conc. Schwefelsäure

und liess das Gemenge 3 Monate lang stehen. Hierauf wurde mit Wasser aufgenommen und mit Bariumcarbonat neutralisirt. Es liessen sich jetzt nicht mehr zweierlei Kristalle beobachten und die Salze kristallisirten überhaupt schlecht.

Barytbestimmung.

Salz I. (Carvacrol):

0,3022 gr Subst. gaben 0,1265 gr $BaSO_4$ = 24,61% Ba

Salz II (Carvol):

0,7498 gr Subst. gaben 0,321 gr $BaSO_4$ = 25,17% Ba

Berechnet	% Ba	% S
für $(C_{10}H_{12}{<}^{OH}_{SO_3})_2$ Ba:	23,02	10,76
$C_{10}H_{11}-{<}^{OH}_{SO_3}{>}Ba$:	30,78	14,38
$C_{10}H_{11}-{<}^{OH}_{SO_3}{>}Ba + 5\ H_2O$:	25,60	11,96
Gefunden	25,33	12,94
	24,61	—
	25,17	—

Hieraus geht hervor, dass die warzenförmigen Kriställchen nicht, wie Paterno und Pisati annehmen, ein wasserfreies Salz der Carvacrolmonosulfonsäure, sondern entweder ein wasserhaltiges Barytsalz einer Carvacroldisulfonsäure, oder aber mindestens ein Gemenge eines disulfonsauren Salzes mit dem gewöhnlichen Barytsalz sind.

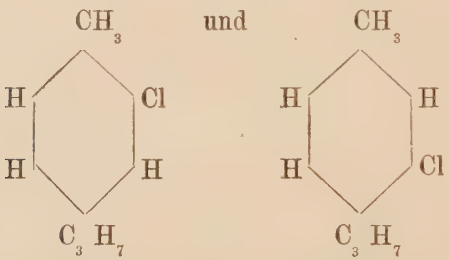
Um vielleicht die freie Disulfonsäure zu erhalten, wurde die gewöhnliche Monosulfonsäure mit einem ge-

ringen Ueberschuss rauchender Schwefelsäure übergossen. Sie löst sich darin unter starker Erwärmung zu einer dicken, rothbraunen Flüssigkeit auf. Nach längerem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und die dunkel gefärbte wässrige Lösung über Schwefelsäure gestellt. Doch war auch nach wochenlangem Stehen keine Kristallisation zu beobachten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol.

1) 1 Molekül Carvacrol und 4 Moleküle Pentachlorid.

Von dem p-Methylnormalpropylbenzol sind 2 Monochlorsubstitutionsprodukte im Kern möglich, nämlich:



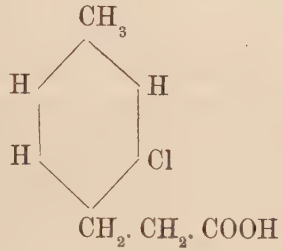
α Chlorcymol *β* Chlorcymol

Beide wurden von v. Gerichten[1]) dargestellt.

Das *β*-Chlorcymol erhielt er aus dem Thymol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Es gibt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine Säure vom Schmelzpunkt 121°, welche v. Gerichten anfangs für eine Chlortoluylsäure hielt. Mors und Remsen[2]) bezweifelten dies, weil es dem von ihnen zuerst aufgestellten Satz[3]) widerspricht, „dass die Hydroxylgruppe und auch andere Substituenten ein zu ihnen in o-Stellung stehendes Alkyl-

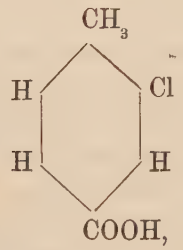
[1]) Berl. Ber. X, 1249.
[2]) Berl. Ber. XI, 224.
[3]) Berl. Ber. X, 1200.

radikal vor der Oxydation ganz oder theilweise schützen.“ In der That fand v. Gerichten bei einer späteren Untersuchung[1]), dass jenes Oxydationsprodukt nicht eine Chlortoluylsäure, sondern eine p-Methyl-o-chlorhydrozimmtsäure:



ist.

Das α-Chlorcymol stellte v. Gerichten dar durch direktes Chloriren des Cymols. Er gibt seinen Siedepunkt zu 208—211° C. an. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert es die Chlor-p-Toluylsäure (o-Chlor-p-Methylbenzoësäure) von der Struktur:



die bei 194—196° C. schmilzt.

Dieses α-Chlorcymol muss natürlich identisch sein mit dem von Kekulé und Fleischer[2]) aus dem Carvacrol durch Phosphorpentachlorid erhaltenen Produkt. Nun geben aber diese Chemiker den Siedepunkt ihres Chlor-

[1]) Berl. Ber. XI, 364.
[2]) Berl. Ber. VI, 1087.

cymols zu 214° C. und den Schmelzpunkt der entsprechenden Monochlortoluylsäure zu 184 – 186° C. an.

Um diese Widersprüche aufzuklären, wiederholte ich zunächst den Versuch von Kekulé und Fleischer.

Es wurde in Carvacrol nur der vierte Theil der äquivalenten Menge Pentachlorid allmählich eingetragen. Dasselbe löst sich ohne bemerkenswerthe Reaktion darin auf. Beim Erhitzen jedoch entweichen Ströme von Salzsäuregas, während von Phosphosoxychlorid fast nichts zu bemerken ist. Beim weiteren Erhitzen lässt sich das gebildete Chlorcymol direkt abdestilliren als ein schwach gefärbtes Oel von eigenthümlich stechendem Geruch, das, wie Kekulé und Fleischer angeben, zum grössten Theil bei 214° C. übergeht.

Zur Oxydation wurde dieses Chlorcymol mit einem Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure (sp. Gew. ca. 1,3) so lange erwärmt, bis es sich vollständig gelöst hatte. Auf Zusatz von Wasser oder auch schon beim Erkalten scheidet sich dann die Chlortoluylsäure in schönen weissen Nadeln aus.

Dieselben wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Filtriren dieser Lösung durch ein nasses Filter von etwa noch anhaftendem Oel getrennt. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure die Chlortoluylsäure in Form eines weissen Pulvers kristallinisch wieder ab.

Den Schmelzpunkt bestimmte ich nach dem Trocknen in Uebereinstimmung mit v. Gerichten zu 194—195° C. Es scheint somit die Angabe von Kekulé und Fleischer (184—186°) wohl nur auf einem Druckfehler zu beruhen.

Phosphorsäureester des Carvacrols.

Nachdem von der durch Einwirkung von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 4 Moleküle Carvacrol erhal-

tenen Reaktionsmasse das Chlorcymol abdestillirt war, wurde dieselbe weiter erhitzt.

Bei 400—415° C. geht ein dickes, gelbes, unangenehm riechendes Oel über, aus dem sich beim Stehen Kristalle eines Phosphorsäureesters abscheiden.

Dieselben wurden in Alkohol gelöst. Die gelbe Lösung zeigt eine sehr schöne blaue Fluorescenz, und aus ihr scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols der Ester entweder in Form von rein weissen warzenförmigen Kristallen oder in sehr schön ausgebildeten dicken, gelblich gefärbten Tafeln aus. Der Schmelzpunkt wurde zu 72° C., der Siedepunkt zu 410 bis 415° C. bestimmt.

Phosphorbestimmung.

0,2313 gr Subst. gaben:
0,0522 gr $Mg_2 P_2 O_7$ = 6,30% P
Berechnet für $PO(O.C_{10}H_{13})_3$: 6,27% P

Die Reaktion bei der Einwirkung von 4 Molekülen Pentachlorid auf 1 Molekül Carvacrol geht demnach glatt nach folgender Gleichung:

$$4\,C_{10}H_{13}OH + PCl_5 = C_{10}H_{13}Cl + PO(O.C_{10}H_{13})3 + 3\,HCl.$$

2) 1 Molekül Carvacrol und 1 Molekül Pentachlorid.

Carvacrol wurde mit der molekularen Menge Fünffachchlorphosphor, resp. einem geringen Ueberschuss, allmählich versetzt. Beim Erhitzen der dicken rothen Masse auf 130° C. entwichen massenhaft Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Entwässern und Abdestilliren des

Aethers hinterbleibt ein dickes rothes Oel, das sich aber nicht unzersetzt destilliren lässt. Carstanjen[1]) gelang es zwar, bei dem analogen Versuch mit Thymol aus jener nicht destillirbaren Reaktionsmasse durch Reduktion mit Natrium-Amalgam Cymol zu erhalten, allein reines Chlorcymol konnte er auf diese Weise nicht gewinnen.

Dies gelang mir beim Carvacrol, indem ich die Reaktionsmasse einfach mit Wasserdämpfen destillirte. Mit diesen geht ein gelblich gefärbtes Oel über, das den charackteristischen Geruch des α-Chlorcymols zeigt. Sein Siedepunkt liegt zwischen 210—216° C., konnte aber der sehr geringen Ausbeute wegen nicht genauer bestimmt werden.

Chlorbestimmung.

0,1932 gr Subst. gaben:
0,1609 gr AgCl = 20,60% Cl.

Berechnet für $C_{10} H_{13} Cl$: 21,07% Cl.

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, gab das so erhaltene Chlorcymol eine Chlortoluylsäure vom richtigen Schmelzpunkt 194° C. (uncor.)

Im Rückstand blieb bei der Destillation mit Wasserdampf eine braune Schmiere, die in Alkohol leicht löslich ist, aber nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Bei der qualitativen Prüfung erwies sie sich als chlorhaltig und scheint demnach eine esterartige Verbindung der hypothetischen Säure: $PO{<}^{Cl}_{OH}$, oder $PO{<}^{Cl}_{OH}$ mit Carvacrol zu sein.

[1]) J. pr. Ch. III, 64.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvol.

1) 4 Mol. Carvol und 1 Mol. Pentachlorid.

Carvol wurde allmählich mit dem vierten Theil der äquivalenten Menge Chlorphosphor versetzt: Es entsteht unter starker Erwärmung eine dünnflüssige Masse, ohne dass eine Salzsäure-Entwickelung zu bemerken wäre. Beim Erhitzen tritt aber plötzlich eine so lebhafte Reaktion ein, dass meist ein Theil der Flüssigkeit aus dem Kolben hinausgeschleudert wird. Es entweichen nun Massen von salzsaurem Gas und der Rückstand wird dickflüssig. Derselbe wurde direkt destillirt.

Was zwischen 210—220° C. übergegangen war, erwies sich als chlorhaltig. Diese Fraktion stellt ein nahezu farbloses Oel von stechendem Geruch dar. In verdünnter Natronlauge löst sich ein Theil desselben auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Im Rückstand liess sich neben dem stechenden Geruch des Chlorcymols deutlich der Kümmelgeruch wahrnehmen.

Was über 220°, bis etwa 240° C. übergeht, ist frei von Chlor und erwies sich als ein Gemenge von Carvol und Carvacrol.

Die Reaktion geht somit in folgender Weise vor sich: Das Pentachlorid verwandelt zunächst einen Theil des Carvols in Carvacrol und weiterhin in Chlorcymol, reicht aber nicht hin, um alles Carvol anzugreifen, so dass das Destillat ein Gemenge von Chlorcymol, Carvacrol und unverändertem Carvol ist.

Eine Chlorbestimmung wurde nicht ausgeführt. Sie wäre jedenfalls zu niedrig ausgefallen, da das Chlorcymol allerdings von dem Carvacrol durch Alkalien, von dem Carvol aber nur durch Fraktionirung getrennt werden kann, was nie vollständig gelingt wegen der geringen Differenz der Siedepunkte. In Folge dieser mangelhaften Reinheit zeigte auch das Oxydations-

produkt nicht den richtigen Schmelzpunkt der entsprechenden Chlortoluylsäure 194° C., sondern schmolz schon bei 180—184° C.

Der Rückstand bei der Destillation scheint nicht den Phosphorsäure-Ester zu enthalten. Er stellt eine braune, in Alkohol leicht lösliche Schmiere dar, lässt sich aber nicht destilliren, sondern zersetzt sich bei ca. 300° C.

2) 1 Mol. Carvol und 1 Mol. Chlorphosphor.

Carvol wurde mit einem Ueberschuss von Pentachlorid allmählich versetzt. Auch hier trat erst beim Erwärmen eine stürmische Reaktion ein. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser behandelt und hierauf mit Wasserdampf destillirt. Das mit letzterem übergegangene Oel zeigte nach mehrmaliger Rectifikation den Siedepunkt 212—216° C. Doch liess sich auch hier im Chlorcymol eine geringe Menge Carvacrol resp. Carvol nachweisen, welche beide ebenfalls mit Wasserdampf flüchtig sind und sich nicht vollständig von dem Chlorcymol trennen lassen. Die Analyse ergab daher auch zu wenig Chlor.

Chlorbestimmung.

0,2977 gr Subst. gaben:
0,2252 gr AgCl = 18,70% Cl.
Berechnet für $C_{10} H_{13} Cl$: 21,07% Cl.

Dagegen lieferte das so erhaltene Chlorcymol bei der Oxydation eine Chlortoluylsäure, welche, nachdem sie durch wiederholtes Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt worden war, den richtigen Schmelzpunkt 194° C. zeigte.

Der Rückstand bei der Destillation mit Wasserdämpfen bildet eine gelbe, unangenehm riechende Schmiere, welche sich als chlorhaltig erwies und wie der bei der analogen Behandlung des Carvacrols gebliebene Rückstand nicht kristallisirte.

Acetylester des Carvacrols.

Wie in der Einleitung bemerkt wurde, konnten Kekulé und Fleischer aus Carvacrol und Carvol durch Oxydation ausser Oxalsäure keine nachweisbaren Produkte erhalten.

Um zu sehen, ob nicht doch eine intermediäre Oxydation, vielleicht die Bildung einer Oxysäure möglich ist, wenn der Phenolwasserstoff durch ein Alkyl oder ein Säureradikal ersetzt ist, stellte ich den Acetylester des Carvacrols, $C_{10}H_{13}.O.CO.CH_3$ dar. Derselbe, wurde schon von Paterno und Canzoneri[1]) dargestellt doch ist in der betreffenden Mittheilung ausser seinem spez. Gewicht und seinem Siedepunkt (245,5° C) gar Nichts über denselben angegeben.

20 gr Carvacrol wurden in einem gut getrockneten Kolben mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gemischt, einige Stücke frisch geschmolzenes Natriumacetat zugegeben und das Ganze am Rückflusskühler etwa 6 Stunden lang erhitzt. Alsdann wurde die Lösung in eine grosse Menge Wasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich am nächsten Tag an der Oberfläche des Wassers ein dickes gelbes Oel abgeschieden, das abgehoben und destillirt wurde. Es geht direct zwischen 242—245° C. über und zeigt einen nicht unangenehmen, von dem des Carvacrols total verschiedenen Geruch.

---

[1]) Berl. Ber. VIII, 71.

Verbrennung.

0,1980 gr Substanz gaben:

0,5433 gr CO_2	=	74,84% C.
0,1506 gr H_2O	=	8,45% H.
Berechnet für $C_{10}H_{13}.O.CO.CH_3$		75,00% C.
		8,33% H.

Oxydation des Carvacrolacetylesters:

1) Mit Kaliumpermanganat.

10 gr des Esters wurden mit Chamäleonlösung und Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Bei der Destillation des Gemisches mit Wasserdampf geht der Ester vollständig unverändert über.

2) Mit Chromsäure.

Auch beim Versetzen des Esters mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat und überschüssiger Schwefelsäure und Destillation des Gemenges mit Wasserdämpfen geht der grösste Theil des Esters ohne Veränderung über. Aus der rückständigen Flüssigkeit schieden sich zwar bei längerem Stehen dunkelbraune Blättchen ab, die geruchlos sind und keinen Schmelzpunkt zeigen, allein die Menge derselben war eine so geringe, dass sie nicht näher untersucht werden konnten.

3) Mit verdünnter Salpetersäure.

10 gr des Esters wurden so lange mit verdünnter Salpetersäure (sp. Gew. 1,2) erwärmt, bis das Oel vollständig verschwunden war. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt. Aus der wässrigen Lösung schied sich nach längerem Stehen eine ganz geringe Menge eines rothen Harzes ab, das in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Nebenbei war sehr viel Oxalsäure entstanden,

denn das Filtrat gab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auf Zusatz von Chlorcalcium einen dicken Niederschlag.

Carvol wurde analog dem Carvacrol mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt. Bei der Destillation des so erhaltenen Oels entwichen ganze Ströme von Essigsäure und was schliesslich zurückblieb, erwies sich durch Geruch und Siedepunkt als vollständig unverändertes Carvol. Es war in Natronlauge ganz unlöslich, also hatte die Einwirkung des Essigsäureanhydrids nicht einmal genügt, auch nur eine geringe Menge des Carvols in Carvacrol zu verwandeln.

Schwefelwasserstoff-Carvol.

Diese Verbindung, von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$, ausgezeichnet durch ihre Beständigkeit, wurde schon von Varrentrapp dargestellt. Ich erhielt sie am leichtesten, indem ich Carvol in etwa demselben Volumen Alkohol löste, etwas concentrirte Ammoniak-Lösung zusetzte und dann Schwefelwasserstoff einleitete. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei. Die so erhaltenen Kristalle sind noch gelblich gefärbt und müssen aus Alkohol umkristallisirt werden. In kaltem Alkohol sind sie sehr schwer löslich, leichter lösen sie sich in heissem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das Schwefelwasserstoff-Carvol in Form von sehr feinen, glänzend weissen Nadeln von eigenthümlichem Geruch wieder ab. Den Schmelzpunkt, den ich nirgends angegeben fand, bestimmte ich zu 210—211° C.

Schwefelbestimmung.

1) 0,2786 gr Subst. gaben 0,1878 gr $BaSO_4$ = 9,26% S.
2) 0,3405 gr — — 0,2290 gr — = 9,24% S.

Berechnet für $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$: 9,58% S.

Um aus dem Schwefelwasserstoff-Carvol das Carvol wieder abzuscheiden, wendeten Kekulé und Fleischer alkoholische Kalilauge an. Ich kam zu demselben Resultat, indem ich die Schwefelverbindung einfach mit

wässriger Natronlauge übergoss und dann mit Wasserdampf destillirte. Aus dem Destillat erhält man das Carvol als ein vollständig farbloses Oel vom Siedepunkt 214° C. mit dem charakteristischen Kümmelgeruch.

Oxydation des Schwefelwasserstoff-Carvols.

Hydrothiocarvol wurde mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure erwärmt. Bald tritt eine sehr lebhafte Reaktion ein: Es entweichen massenhaft rothe Dämpfe und als Oxydationsprodukt entsteht ein gelber lockerer Körper, der sich leicht zusammenballt und, indem er unveränderte Schwefelverbindung einschliesst, dessen Oxydation verhindert. Es muss desshalb immer kräftig umgeschüttelt werden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und dadurch das Oxydationsprodukt vollständig abgeschieden. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen stellt es ein lockeres gelbes Pulver dar. Die Ausbeute ist gering.

Bei der qualitativen Prüfung zeigte es sich frei von Stickstoff und Schwefel, während sich im Filtrat eine grosse Menge Schwefelsäure nachweisen liess. Es ist also jedenfalls durch die Oxydation eine Spaltung der beiden Moleküle eingetreten.

Ein Theil des Oxydationsprodukts wurde mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat waren einige Tropfen eines eigenthümlich riechenden Oels zu bemerken. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und zeigte sich nach dem Abdunsten des Aethers in verdünnter Natronlauge löslich und daraus durch Salzsäure wieder fällbar: es ist also wahrscheinlich ein Phenol.

In verdünnter Natronlauge ist auch das Oxydationsprodukt selbst mit rother Farbe löslich und wird daraus, wie es scheint, unverändert, wieder gefällt. In

concentrirter Natronlauge löst es sich ebenfalls mit rother Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure wird es aber nicht sofort wieder gefällt, sondern die Lösung braust auf, jedenfalls in Folge einer Kohlensäureentwicklung und trübt sich erst nach längerem Stehen wieder.

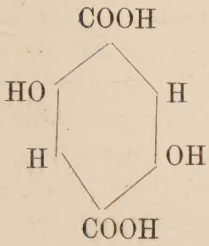
In Wasser und Benzol ist das Oxydationsprodukt unlöslich, in Aether kaum löslich: Leicht löst es sich in warmem Alkohol, doch trübt sich diese Lösung beim Erkalten wieder und ist nicht zur Kristallisation zu bringen.

Das direkt erhaltene Produkt wurde daher analysirt. Es wurde zu diesem Zweck sehr sorgfältig ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

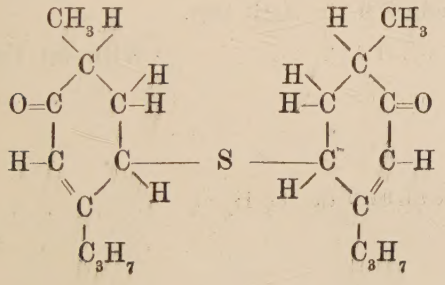
Verbrennung.

0,1659 gr Substanz gaben:	
0,0525 gr H_2O	= 3,51% H.
0,2910 gr CO_2	= 47,84% C.
	48,65% O.
	100.
Berechnet für $C_8 H_6 O_5$:	3,04% H.
	48,48% C.
	48,48% O.
	100.

Obgleich die Zahlen für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nicht genau stimmen, so ist es doch, wenn man die Art der Oxydation und alle Eigenschaften des Oxydationsprodukts in Betracht zieht, sehr wahrscheinlich, dass letzteres eine Dioxyterephtalsäure $C_9 H_6 O_6$ darstellt, mit der wahrscheinlichen Constitution:



Es wäre in diesem Fall und unter Zugrundlegung der Goldschmidt'schen Formel die Constitution des Schwefelwasserstoff-Carvols in der Weise aufzufassen, dass die Atome des Schwefelwasserstoff-Moleküls sich nicht an die CO-Gruppe anlagern, sondern dass sich bei beiden Molekülen Carvol eine doppelte Bindung löst uud die Constitution des Schwefelwasserstoff-Carvacrols etwa folgende ist:



Aufschluss hierüber müsste das Verhalten des Schwefelwasserstoff-Carvols gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin geben: Versuche, welche Herr Prof. Claus im hiesigen Universitätslaboratorium weiter verfolgen lässt.

Vorliegende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Claus ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer, sowie auch den Herren Prof. Dr. Willgerodt und Privatdozent Dr. Elbs für die mir in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im April 1887.

Wilhelm Fahrion.